(51) Int (1.5

特開平8-171892 (43)公開日 平成8年(1996)7月2日

技術表示情報

最終官に続く

HO 1M 2/16 M 10 1	(91) INCCT.		BKD18CY.	7	// 四型型量可							DCM8	以小田 (7)
3 1 1 B C 審査研究 水解素 能源用の数 6 OL (全 9 対) 発展工に収く (21) 出版等サ 特徴で6-312514 (71) 出版人 (71) 出版人 (71) 出版人 (71) 出版人 (72) 共和 (72)	H01M	2/16		М									
11/08 B C 事業終表 推議点 健康用の数 G O L 全 9 3D 無無其に収え (27) 出版品	C 2 5 D	11/04	101	н									
C 事業検索 未開発の表面 自上のの表面 OL 住 日 70 独列 独列工程を (20) 出版器分析 株成年で-112014 (7) 出版人 00000016G 成立会計算金 成立会計算金 (20) 出版器分析 株成会計算金 (7) 日本17年 日 本17年 日 本17年 株式会計算金 (7) 日本17年 1 本17年 株式会計算金 (7) 日本17年 1 本17年 株式会計算金 (7) 日本17年 1 本17年 株式会計算金 (7) 日本17年 1 本17年 株式会計算金 (7) 日本17年 1 本17年 株式会計算金 (7) 日本17年 1 本17年 株式会計算金 (7) 日本17年 1 本17年 株式会計算金			311										
●実施者 水原花 他が死の後 0 1 (全 9 10 無利に収く 20 出版		11/08		В									
(21) 出版等サ 特徴で-312314 (71) 出版人 00000116 (22) 出版日 平成6年(1990) 比月16日 (75.99年) 小田 協規係 東京森県田区大海2下日1 参77年 (70.99年) 小田 協規係 東京森県田区大海2下日1 参77年 東京森県田区大海2下日1 ※77年 東京森県田区大海2下日1 ※77年 東京森県田区大海2下日1 ※77年 東京森県田区大海2下日1 ※77年 東京森県田区大海2下日1 ※77年 東京森県田区大海2下日1 ※77年 東京森県田区大海2下日1 ※77年 東京森田田区大海2下日1 ※77年 東京森田田区大海2下日 東京森田区大海2下日 東京森田区大海2下日 東京森田区大海2下日 東京森田区大海2下日 東京森田区大海2下日 東京森田区大海2下日 東京森田田区大海2下日 東京森田区大海2下日 東				С									
					客查請求	未酬求	請求明	貝の数 6	OL	(全	9	D 最終	質に続く
実成条例に入海2 下日1 東7号 (1994) 日日 東京条例に入海2 下日1 東7号 (70.99等 人田田 第30回 文庫 大田 東 大田	(21) 出職番号		仲國平6-312814			(71)	出版人	000008	105				
(7月) 原理 ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・								株式会社明電合					
※定報表別に大学2 T 目 1 多 I 7 多 次会 ・	(22) 出版日		平成6年(1994)12月16日					東京都	品川区	大崎	2 T I	11番17号	
注明整构的 ① 图明 正報 文字等是例如 2 下 图 1 多 17 节 转文会 注明整构 ① 20 图明 数据 接 更 实际是则以大师 2 下 图 1 卷 17 节 转式会 注明整构						(72)	兜明者	小山田	小山田 建四郎				
②原研者 小便 正確 東京電視形式第2 T目1 第17号 款式会 上短電動向 (22 短間 書 故主 禅 「								東京都	씨씨	大崎:	2 T I	11番17号	株式会
東京第年間(以大東2丁目1番7号 株式会 社別電台) (72)5項者 飲木 海 東京春山以大海2丁目1番7号 株式会 社別電台)								社明報	合内				
社明報告的 (72)発明者 飲木 排 東京都県川区大崎2丁目1番17号 株式会 社明確告的						(72)	発明者	小質	正樹				
(72) 死卵毒 數本 傳 東京春品 以大崎2 丁目1 奉7 号 - 株式会 社別総合内						İ		東京都	品川区	大崎	2 T I	11番17号	株式会
東京都是川区大崎2丁目1番17号 株式会 社研報合内								社明電	合内				
社明報会内						(72)	な問者	鈴木	4				
								RES	AJIIK	大額	2 T I	11番17号	株式会
								21-121-102	de th				
						(74)	存職人			*	+-80:	G1145	

ΡI

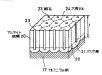
(54) 【発明の名称】 亜鉛一臭素単独用セパレータ及びその製造力法 【目的】 セパレータの孔径制御の精度を高め、孔の行

#W15744 作内教训编员

(57) [(8) (4)]

程を領籍して緊迫効率を高めることができる亜鉛ー臭素 環池用セパレータとその製造方法を提供することを目的 とする。 【構成】 亜鉛- 奥索電池用セパレータとして、アルミ ニウムを開極酸化処理することによって形成されるアル マイト皮膜を用いる。セパレータの製法は、反応権内1 5に電解液として硫酸、硫酸又は硫酸にスルホサリチル 酸を加えた液を用いて、陽極側に板厚が0.3mm以下 のアルミニウム板17を浸漉するとともに路極側に鉛電 極を対向して浸漬して、電解液の温度、電源電圧、電流 密度を適宜な値に維持して関係酸化を行い、アルミニウ ム板17の表面にアルマイト皮膜20を形成した亜鉛ー

息要電池用セパレータの製造方法を提供する。



【特許請求の範囲】

「競攻項11 中間電極にセパレータを重ねて単セルを 形成し、この単セルを複数個積層して電池本体を構成す るとともに、咳電池本体の両端部に一対の蒸電電板と絡 付端板を配置して一体的に積層固定するようにした亜鉛 - 臭素電池において、

前記セパレータとして、アルミニウムを緊破酸化処理す ることによって形成されるアルマイト皮膜を用いたこと を特徴とする亜鉛ー臭素関注用セパレータ。

の経験を入れ、関係側に模型がO.3mm以下のアルミ ニウム板を浸渍するとともに陰格側に鉛質板を対向して 浸漉し、電源のプラス側をアルミニウムに検練するとと もに電源のマイナス側を鉛電板に接続して、管解液の温 度を20℃~30℃、電源電圧を25V(DC)又は8 OV (AC)、電流密度を100 (A/m2, DC) 又 は50 (A/m2, AC) として隔極酸化を行い、アル ミニウム板の表面にアルマイト皮膜を形成したことを特 微とする亜鉛ー臭素電池用セパレータの製造方法。

【請求項3】 上記アルミニウム板上に形成されたアル 20 マイト皮膜を逆電剥離法によってバリヤ層直上から分離 することにより、多数の転孔が貫通した六角セルを有す る事孔智アルマイト皮質を得て、このアルマイト皮質を 大気中で850℃以上で略1時間加熱処理したことを特 徴とする請求項2記載の亜鉛-- 臭素電池用セパレータの 販売お注

【請求項4】 電解液として暗酸アルミニウムを会有す る硫酸を用いるとともに、この硫酸の濃度を5~25 %、硫酸アルミニウムを1~50 (kg/m3)、温度 を15℃~25℃、電視電圧を15~20V(DC) 電流密度を80~300 (A/m1) として関係動化を 行い、アルミニウム板の表面にアルマイト皮棒を形成し たことを特徴とする亜鉛ー臭素電池用セパレータの製造

方法. 【請求項5】 電解液として硫酸にスルホサリチル酸を 加えた液を用いるとともに、電解液の温度を22℃~2 5℃、電源電圧を25~70V(DC)、電流密度を2 00~3200 (A/m2)として陽極酸化を行い ア *

充電時·····正極: 2Br"→Br:+2e", 負極: Zn**+2e"→Zn

で表される。 【0006】この亜鉛-臭素電池は、主に電極をバイボ ーラ型とし、複数個の単電法(単セル)を電気的に直列 に種層した電池本体と、電解液貯蔵槽と、これらの間に 電解液を循環させるボンプおよび配管系とで構成されて

【0007】図6の概要図に基づいて亜鉛-臭素電池の 作動原理を説明する。図中の1は正極側貯蔵槽であって 該正極限貯蔵槽1内に正極電解液2と臭素鍋化合物3と *ルミニウム板の表面にアルマイト皮膜を形成したことを 特徴とする亜鉛ー型業電池用セパレータの製造力は

【請求項6】 アルミニウム板の陽極酸化すべき面に多 数個の丸孔が閉口されたマスクを固着して 質解途中で 陽極酸化することによってマスクに覆われていないアル ミニウム板の表面部分にアルマイト皮障を形成し、更に アルミニウム板の上記アルマイト皮酸の形成した面とは 逆方向から全面にアルマイト皮膜を形成して該アルマイ ト皮膜を前記アルマイト皮膜と連結し、マスクで覆われ 【請求項2】 反応槽内に電解液として過度が3~4% 10 た部分に残存する未反応のアルミニウム板を敵を用いて 溶解除去して、得られた部材の2枚を用いて各平田町を 育中合わせに連結し、両面に電極板を固着して得かこと を特徴とする亜鉛ー臭素電池用セパレータの製造方法。 【春曜の証据かり利用】

【産業上の利用分野】本発明は電解液循環至積層二次電 液、特に亜鉛-息素素液の構成剤材であるセパレータと その製造方法に関するものである。

100021

【従来の技術】亜鉛-臭素電池は正板活物質に臭素、自 極活物質に亜鉛を用いた2次電池であり、この電池は例 えば電力の昼と夜のアンバランスを解決させるために、 電力需要が少ない夜間に電力を貯蔵して、昼間に放出さ せるため等に使用される。

【0003】充電時に正極電極関で発生した募集は、常 解液に添加した臭素器化剤と反応し、オイル状の対数物 となって貯蔵タンクへ戻され、放電時はポンプで単電液 内へ送り込まれ還元される。電解液の成分は2nBr; 水溶液と、抵抗を下げるためのNHaC 1等の塩と、負 極亜鉛側のデンドライトを助止し、均一な電着を促進さ せるためのPb、Sn、4級アンモニウム塩類と、真素

鍵化剤とである。正衡電極と負極電極の間にはセパレー タを介押してあり、正極電極で発生した息素が負極電板 へ拡散して亜鉛と反応することによる自己放電を防止し TNS. 【0004】この亜鉛-塩素電池の化学反抗は

[4/11

[0005] .

が貯蔵されている。4は負格限貯蔵槽であって減負格関※50 をバインダーとして導電性を行与するためのカーボンブ

放電時·····正午:2Br-←Brz+2e-, 賃福:Zn**+2e-←Zn ※貯蔵槽4内に負極電解液5が貯蔵されている。そして正 桁電解液2は正極関ボンア6の駆動に伴って、四方弁7 を介して図中の矢印に示した如く電池本体の正格マニホ ールド8から正極室内を流道し、正極限貯蔵槽1に環流 する一方、自称電解終与は負折側ボンブラの解動に使っ て、電池本体の自転マニホールド10からセパレータ1

1に隔てられた負極室内を流通して負極側貯蔵槽4に避 流する。12は中間電極、13は集電電板である。 【0008】英電電極13の電極材料は、ポリエチレン ラック及びグラファイトを適宜の比率で溶離混合してか らシート化したカーボンプラスチック電磁材料を用い る。 距隔には具業の反応器電圧を減少させるためにカー ボンクロス又はカーボンファイバーを樹脂バインダーで シート化したものをラミネートさせてある。

「10009」上記セパレータ11は、通常記載的圏いボ リエチレン樹脂にシリカ及びジオクチルフタレート(D OP)と溶離温をした後、DOPを溶解で触出して多元 化してから押出版可数で得られる板多孔質軟が用い かれている。この縁な用質線の単近4保は約0.1 mm

(1000人) 程度とかっている。 100101 上記記録と 県東電池は、東電時に正価様で 発生した真常が電解液中に含まれる真素銀化剤 (4 級ア ンモニウム塩) と反応してオイルがの真素コンアレック えとして正価値のシクの底に影響され、コンアレックス 化されない真素は、Brs・イオンとなって電解板上溶解 し、亜鉛はカーボンアラスチック電板に電炉する。

し、生かれカーホンノフステツノも個にものする。 【0011】このように構成された亜鉛-具素電池は、 50KW磁池における電池効率として約80%、総合 エネルギー効率として約70%が確認されている。

[0012] 【発明が解決しようとする課題】このような電力貯蔵用 亜鉛ー原素管準の効果は インバータ効果も含めた総合 効率を高めることが要求されるが、効率を阻害する要因 の一つにセパレータの孔径制御の問題がある。前記した ようにセパレータは多孔質膜であり、Zn゚゚イオンとB r*イオンは透過しても異素及び臭素結化合物は透過し ないことが必要である。特に孔径が大きすぎると奥索分 子(Br:)とか奥索錦化合物(QBr:)も多量に透過 してしまい 雷海の効率が低下してしまうことにかる。 【0013】しかし誰セパレータの孔径は成形条件に上 って変化してしまうことが多く、道常のポリエチレン樹 粉にシリカをDOPとともに溶融混合した後に押出成形 する方法では微細な孔径制御は難しく、且つ一定の孔径 で直線状に貫通した孔形状が得られないという問題が残 存しており、上記したような選択透過性の良好なセパレ

ークを得ることが開放で構な込む。 (2004) 連邦 ポリエチレン相談を用いたセパレー クの孔形は平均0.1 μm (1000人) であるが、実 際は12,200〜500人が適当であるものと推察さ あし、孔、社はイド間を辿りよどは様な起稿ででル レータ板の表稿がと関土しているため、元の実現の行在 は接張よりたからりなくなっているのが関でかる。更 にセパレータ板の厚入は約1mmもあるため、電池内に ある屋郷海の継続が発し、中で・物体の発し、では内に ある屋郷海の継続が長し、中で・物体の発し、では のことを関係が開発をしまっている。

【0015】本界明上記の点に鑑みてでされたもので あり、前記セパルータの孔径側取の間を下動のととも に、孔を直接が上脚することにつて実際の行程を埋 銀して電池券を高めることができる理想ー具表電池用 セパルータともの製造方法を優勢さることを目的とする 9 が努みとなる。

ものである。 【0016】

【護路を解決するための手段】本発明は上起目的を達成 するためは、中間電路にといい。一夕を施力に単七ルを形 成し、この単七ルを振数個機器して電池水体を構成さる ととして、建設法体を内面密形に一村の無電電影を移 構設を祝置して一体的に積細型でするようにした影か。 裏電電池において、前述を出い、一夕として、アルミニウ ムを開始機と帰せて形成されてアルマイトを機能用い

たことを構造している。 (2017) 海球点を上て、反応輸生電料源として、 選抜が3~4%の爆撃を入れ、原原部に転列が0、3m 血に下のアルミンルを受力するとは影響が2倍 電路を折りして発売し、電節のアタス様とアルミニの人 に接続するとした電かのマイナス単と研究所に接続し て、電解源の温度、電電電圧、電流管をき渡びでは12様 分して開始化を行い、アルミニの人様の表面にアルータの提出 とした展音を形成して地震の異常の第一と、一条の場合

から近きの成し上来。 実施の場合が、シーンの企業 か活を機構する。 2 (0018) 誰か可当こから来上に 新成されたアルマイト収度を運動開始まによってパリト 増工上から分階することにより、多数の利用力質量した 大角やルを有りる孔質アルマイト収度を採り、このア ルマイト収度を大場中で850で以上、好まして出場り 00でで18回路が発見した形を生態する。 (00191更に非常項イにより電解後として保証アル

00℃で1時間加熱処理した方法を提供する。 [0019] 駅に前来項4により電解液として保酸アル ミウムを含布する破骸を用いた方法を、請求項5により電解液として破骸にスルホヤリチル酸を加えた液を削いた方法を提供する。

9、7.00 を担所・認知が同じたり、アルニュンル系の通 開催の日の1次 通知が同じたり、アルニンル系の通 第1次 通知が下側部的イカニとによってマッを担 第1次 通知が下側部的イカニとによってマッを担 第1次 通知が下側部的イカニとによってマッをは 原的は、7度によったが一角が出たアルマイトは 原形は、7度によったが一角が上がアルマイトは 原形は、7度により前から全部によりがマイトは 所成し、7度に対すがなる場合にアルマイトを関係を 所成してはアルマイトを関係を促出でかってイトを関しる の一般形となった。 2年で、7度によった。 2年で、7度によった。 2年で、7度によった。 19年で、7度によった。 19年で、7年によった。 19年で、7度によった。 19年で、7度によった。 19年で、7度によった。 19年で、7度によった。 1

[0021] 【作用】かかるセパレータによれば、アルミニウム板を 陽極酸化処理することによって多孔性のアルマイト皮膜 が形成され、これを変電刺旋は等によりパリや層の直上 アルミニウムを観から分離することによって板更高向 に均一に分散した多数の細孔が資道した多孔質アルマイト皮板が得られる。上部縁極性の上皮板に加える電圧 によって延用のサイズが戻されるで、細孔後の特別 によって延用のサイズが戻されるで、細孔後の特別

【0022】陽極酸化処理したままのアルマイト皮膜は アチルファス状態のA1: (): であり 関係酸化物に加熱 処理を行うことによってお-AlyOsの結基機造に空間

1. 強酸性の環解液中での耐食性も大幅に向上する。 【0023】このアルマイト皮脂は板厚方向に紹孔が直 線状に貫通しており、通常の多孔質ポリエチレン酸に比 して同一板厚でも孔の行程はかなり短い。且つアルマイ ト皮膜の厚みは大幅に薄くすることが可能である。

【0024】更に請求項6記載の方法を用いたことによ り、セパレータ自体がコンパクト化されるとともに選択 10 透過性の身好な悪が得られ、従来のボリエチレン機能の **没統作率に比して製造が容易な単鉛−原業飲剤用セパレ** 一夕を得ることができる。

[0025]

ータ及びその製造方法の具体的な名類室舗所を提明す る。本実施例では、アルミニウムを解極酸化処理して形 成されるアルマイト皮膜を選択透過性を有するセパレー

タとして用いたことが大きな特徴となっている。 【0026】図2は本発明の第1実練例で採用したアル 20 ミニウムの緊接酸化装置例であり、閉示したように反応

槽15内に電解液として落骸16を入れて、隔極側にア ルミニウム板17を、降極側に鉛電極18を対向して浸 潰し、電源19のアラス側をアルミニウム板17に接続 するとともに緊張19のマイナス領を鉛電板18に接続 し、適宜な温度と電圧を維持しながら反応を行わせるこ とにより、アルミニウム版17の表面に関係酸化皮膜、 即ちアルマイト皮膜20が形成される。

【0027】本実権例では、上記錦敷法による多孔質の アルマイト中間20の時間条件として アルミニウム解 30 17の化学組成が、A199.99%以上、板厚はD.3 mm以下とし、落骸16の濃度は3~4%、電解液の温 度は20℃~30℃、電波19の電圧を25V(DC) 又は80V(AC)、電流密度を100(A/m², D

C) 又は50 (A/m2, AC) とした。 【0028】得られたアルマイト皮膜20は、直流電圧 では透明であるが、交流電圧では淡黄〜褐色を呈した。 【0029】別1は得られた多孔質なアルマイト皮膜2 ①の構造を示す概要因であり、アルミニウム板17トに 形成されたアルマイト皮膜20を逆電刺酵法によってバ 40 であり、この細孔径の削御が容易となる。得られた紹孔 リヤ帯21直上の直線部22でアルミニウム板17側か ら分離することにより、上下に細孔23,23が貫通し た六角セル24を有する厚さtが80μm (最大400 μm) 、細孔径40nm (400Å) の多孔質アルマイ ト皮膜を得た。このアルマイト皮積20を大気中で90

O°C, 1時間加熱処理した。 【0030】従って本第1実施例では、アルミニウム板 17を務務法で関係敵化処理することにより、多孔性の アルマイト皮膜20を最大400元mの限させでは長さ

ヤ暦21の直上でアルミニウム板17側から分離するこ とによって概算方向に多数の細孔23、23が貫通した 多孔質アルマイト皮膜20が得られる。

【0031】上記幕移動化処理時に皮障に加える常圧に よって上記六角セル24のサイズ、細孔23、23のサ イズが決定される。電圧をVとすると、六角セル24の サイズ直径Dc (2R)は、Dc=23×V(A)であ り、細孔23、23のサイズ直径Do(2r)は、Do= Dc/3(A)である。

【0032】本実験例で得られたアルマイト皮膜20を pH1の発動性電池用電解液中に透透して 1500数 間(約2カ月)経過しても溶解せずに原形が保持され t.

【0033】図3(A)(B)は本実施例で得られたア ルマイト皮糖20のX線閉折による分析拡張を云するペ クトルであり、同図(A)は米加熱のもの、同図(B) は大気中で900℃、1時間加熱処理したものである。 図3から脳板輪化処理したままのアルマイト皮膜20は

アモルファス状態のA1:0:であり、関係軟化処理論に 加熱処理を行うことによって8-A 12 O2の結晶構造に 変醸したことが判明した。

【0034】図4はアルマイト皮膜20の熱重量測定 (TG) 結果を示すスペクトルであり 間関から温度ト 昇に伴って皮膜表面に吸着していた水分の放出による重 量衡減が認められ、850℃付近でアモルファス採購か ら8-A 12Oo結基への変離に対応すると考えられる大 幅を重量減が認められた。これは水和物からの結晶水の 分解放出や微量含まれているAI(OH)sからのOH

基の分解放出に配因するものと考えられる。 【0035】つまり水分を開発したことによって結構水 やA1(OH)1を一部含んだアモルファス状態のA1: ○から成るアルマイト皮膜20は、900℃の高温加 熱処理によってδ-A1±O±結晶トに変態し、複雑性の 電解液中での耐食性も大幅に向上していることが利明し

t. 【0036】現状の多孔質ポリエチレン酸セパレータの 孔径が平均0.1μm (1000Å) であるのにに比し て、英酸油によるアルマイト申請は、2022を常圧によっ て約200人~500人の範囲内で銀孔径の劇機が可能

径も小さく、耳つ超孔が均一に分散している。 【0037】又、蘇酸法によるアルマイト皮膜は板厚方 向に補孔が直線状に貧適しているため、現状の多孔質ボ リエチレン膜、即ち、多数のボイド間を縫うようにして 複雑な経路で超孔が普通している際に比して同一板原で 6孔の行程はかなり知い。

【0038】更に雑酸アルマイト皮膜は多孔質ポリエチ レン皮膜に仕して製度を干燥に薄くすることができる。 現状のポリエチレン膜の厚さは約1mmであるのに対し

せることが可能であり、これを逆電別輸法等によりバリ 50 て本実施門の確酸アルマイト皮膜の厚さは約30~40

0 μmの範囲で任意の皮膜作成が可能である。

【0039】本第1字輪倒によって破職したアルマイト 皮閣は水分を吸着しやすく 結晶水とかAI (OH)。 を一部含んだアモルファス状態のAlgOsで発動性の雷 解液中で2、3日の知時間で溶解してしまうが、850 で以上、好ましくは900℃で1時間の高温加熱処理を ほって 8-A 1: ○2結晶に変態し、耐食性を大幅に改善 することができる。但し単一のアルマイト皮膜では大面 横化が困難であって、通常は5×5cm程度が限界であ

【0040】次に本発明の第2実練例を説明する。この 第2実施例では、前記第1実施例でアルマイト皮膜を形 成する際に使用した電解液としての複酸に代えて、硫酸 を用いたことを特徴としている。前、図2に示したアル ミニウムの精整酸化学質は薬酸16を破験に変更しただ けで他の部分は同一である。この姿態中には所容量の姿 酸アルミニウムが含有されている。

【0041】この硫酸法による多孔質なアルマイト皮酸 20の威膜条件として、アルミニウム板17の化学組成 は、A 1 9 9 . 9 9 %以上、板厚は 0 . 3 mm以下とし、 電解液としての硫酸の濃度は5~25%、硫酸アルミニ ウムは1~50 (kg/m²)、電解液の温度は15℃ ~25℃、電源電圧を15~20V(DC)、電流密度 は80~300 (A/m2)とした。この破験法によっ て得られたアルマイト皮膜20は、無色透明を早した。 【0042】第2実維例で得られた多孔質なアルマイト 皮膜20の構造は図1と同一であり、逆電利難法によっ てバリヤ暦21直上の点接端22でアルミニウム板17 関から分離することにより、上下に細孔23、23が昔 通した六角セル2 4を有する厚さもが3 0 μm~3 0 0 30 μm、細孔径100Å~250Åの範囲にある多孔質ア ルマイト皮膜を得た。このアルマイト皮膜20を大気中 で900℃、1時間加熱処理した。

【0043】陽極酸化処理時に皮膜に加える電圧によっ て上記六角セル24のサイズ、細孔23、23のサイズ が決定されることは前記実練例1と同様であり、得られ たアルマイト皮膜20をpH1の強能性電池用電解液中 に浸漉して、1500時間(約2カ月)経過しても溶解 せずに原形が保持された。 【0044】この第2実施例で得られたアルマイト皮障 め 20のX線回新による分析結果をみると、陽極酸化処理 したままのアルマイト皮膜20はアモルファス状態のA 1:0:であり、陽極酸化処理後に加熱処理を行うことに よって 8-A 1:O2の結晶構造に変態したことが判明し た。更に熱度量測定 (TG) 結果を示すスペクトルによ れば、温度上昇に伴って皮膜表面に軽差していた水分の

放出による重量素減が認められ、890℃付近でアモル ファス状態からる-AlzOs結晶への変態に対応すると 考えられる大幅な重量減が認められた。

第3実施例では、アルマイト皮膜を作成する際カルカラ 一法を用いたことを特徴としている。このカルカラー法 では電解液として硫酸50(kg/ m^3)にスルホサリ チル酸100(kg/m³)を加えた液を用いており、 電解液の温度は2.2℃~2.5℃、電源電圧を2.5~7.0 V (DC)、電流密度は200~3200 (A/m²) とした。このカルカラー法によって得られたアルマイト 皮膜20は、プロンズ〜黒色を早した。

【0046】尚、図2に示したアルミニウムの陽柘物化 10 装置は電解液を変更しただけで他の部分は同一である。 このカルカラー法による多孔質なアルマイト皮膜20の 成類条件として、アルミニウム#17の企業組成として A199,99%以上、板原は0.3mm以下とした。 【0047】得られた多孔質なアルマイト皮障20の糖 造は図1と同一であり、逆電剥離法によってパリヤ層2 1直上の点線部22でアルミニウム板17間から分離す ることにより、上下に細孔23、23が貫通した六角セ ル24を有する度さしが30mm~400mm 様れ器 200人~600人の多孔質アルマイト皮膜を待た、こ

20 のアルマイト皮膜20を大気中で900℃、1時間加熱 処理した。 【0048】陽極酸化処理時に皮膜に加える電圧によっ て上記六角セル24のサイズ、稲孔23、23のサイズ が決定されることは前記実施例1と同様であり、得られ

たアルマイト皮膜20をp日1の体験性質池田電解液由 に指摘して、1500時間(約2カ月)経過しても密解 せずに原形が保持された。 【0049】この第3実施例で得られたアルマイト皮障

20のX親団折による分析結果をみると、陽極酸化処理 したままのアルマイト皮膜20はアモルファス状態のA 11O3であり、隔極酸化処理後に加熱処理を行うことに よってオーA L1O1の結晶機造に空間したことが呼回し た。更に熱重量測定(TG)結果を示すスペクトルによ れば、温度上昇に伴って皮積表面に吸着していた水分の 放出による重量素減が認められ、860℃付近でアモル ファス状態から8-A 1: 0:結晶への変態に対応すると

考えられる大幅な重量減が認められた。 【0050】図5は本登明の第5事務例を示しており この実施所は上記各実施所で説明したアルマイト皮積? 0の形成方法を利用して、亜鉛ー臭素電池用セパレータ

11を製作した具体例を示している。 【0051】以下工程順に基づいて説明すると、先ず問 図(A)のように置き0.8mmのアルミニウム板17 の陽極酸化すべき面に多数偏の丸孔が開口されたマスク 25を開着して、このマスク25が開着された面を内側 として反応槽15の底部に関係としてセットし、営解液 として確設16を入れるとともに路径側に鉛電径18を 対向配置し、電源19のプラス側をアルミニウム17に 接続するとともに保護19のマイナス側を鉛電板18に 【0045】次に本発明の第3実施例を説明する。この 50 接続する。そして前記第1実施例で開示した温度と電圧 及び電流密度を維持しながら陽極酸化反応を行わせる と マスクラミに要われていたいアルミニウム部17の 表面部分にアルマイト皮粒20 20が形成される 尚、このアルマイト皮膜20、20の厚みは0.4mm

とする. 【0052】次に同図(B)に示したように、アルミニ ウム板17の上下を反転して、上記アルマイト皮膜20

が形成された面とは逆方向から同様の操作に基づいて全 面にアルマイト皮膜20 aを形成する。このアルマイト 皮膜20aの収みは前記と同様に0.4mmとする。 【0053】この工程によってアルマイト皮膜20シア ルマイト皮膜20 aとが上下から連結して、マスクララ で覆われた部分に未反応のアルミニウムの鳥17a,1 7 aが残るので、同図 (C) に示したように塩酸2 7を

満たした容器28内に全体を浸漬して未反応のアルミニ ウム板17を溶解除去する。26はアルミニウムの除去 部分であり、アルマイト皮膜20,20点を主体とする 部分は溶解されずに塩酸27中に遅なする。尚、この後 に水酸化ナトリウム溶液に浸漉してバリヤ層を除去す

【0054】周図(D)(E)は得られたアルマイト皮 膜によって構成したセパレータ11の構造を示すもので あって、上記によって得られたアルマイト沙珠20、2 ① aで構成された部材を2枚用いて、両部材の平坦面を 背中合わせに連結し、左右両面に繋極板29、29を周 着して完成する。この時に空孔部30は電解液の液器と

26. 【0055】この第5実験例によれば、セパレータ11 自体がコンパクト化されるとともに選択透過性の良好な 膜が得られ、且つ便来のポリエチレン樹脂の混雑作業に 30 8…正極マニホールド 比して工程自体が簡略化されて製造が容易を研修一車業

電池用セパレータを得ることができる。 【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明にか かる亜鉛ー臭素電池用セパレータによれば、アルミニウ ム板を隔極酸化処理することによって得られた多孔性の アルマイト皮膜を材料とするセパレータを実現したこと により、弱極酸化時に皮膜に加える電圧によって細孔の サイズが決定されるので、細孔径の制御が容易となって 従来から電池効率を開告する要因の一つとされているセ 40 20…アルマイト皮酸 パレータの微細な孔径制御の精度が由上1. 一定の孔径 で直線状に貫通した孔形状が得られて、選択透過性が良 好で電池効率を高めることができるセパレータが得られ

【0057】上記の網孔は板厚方向に均一に分散してお

り、しかも直線状に貫通しているので、通常の多孔質ポ リエチレン間に比して同一板度でも孔の行程はかかり領 くなり、貝つアルマイト皮膜の展みは大幅に強くする。こ とが可能である

【0058】更に請求項6記載の方法を用いたことによ り、セパレータ自体がコンパクト化されるとともに従来 のポリエチレン樹脂の混練作業に比して製造が容易な亜 鉛ー臭素電池用セパレータを得ることができる。 【図面の簡単な説明】

【図1】本実施例で得られた多孔質アルマイト皮膜の標 治を示す解釈的

【図2】本実施例で採用したアルミニウムの開係能化粧

置例を示す複略新面図。 【図3】本実施例で得られたアルマイト皮膜のX線団折

による分析結果を示すスペクトル、 【図4】本実験例で得られたアルマイト皮膜の熱質量測

定(TG)結果を示すスペクトル。 【図5】本実験例にかかるアルマイト皮膜の形成方法を 利用して亜鉛ー自然管体用セパレータを制作した日本園

20 を示す概要図。 【図6】亜鉛一鼻素雷油の作動原理を説明する概要図

【符号の説明】

1…正極例貯蔵槽

2…正無重解源 3…皇紫蜡化会物

4…音紙側貯設機 5…自任常報簿

6…正格倒ポンプ 7…四方弁

9…負額マニホールド

11…セバレータ 12…中間電板

13…核医療核 15…反応機

16…釋紋 17…アルミニウム板

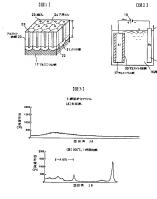
18…総常株 19----

21…/(11+回

23...##7 24…六角セル

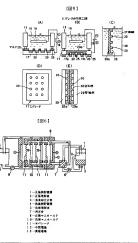
25 ... マスク

29…電極板





[図4]



フロントページの続き				
(51) Int. CI. 6	鐵明記号	庁内整理番号	FI	技術表示如
C 2 5 D 11/10				
11/18	313			

HOIM 2/18 12/08 (72)発明者 藤江 真一 東京都品川区大崎2丁日1番17号 株式会 牡明電舎内